

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料ガス、特に燃料電池用燃料ガスの処理装置において、

リホーミングされた燃料ガスの流れのなかの一酸化炭素の一次選択的接触酸化を行うための、第1触媒を含有する第1酸化手段と、

前記リホーミングされた燃料ガスの流れのなかの残留一酸化炭素の二次選択的接触酸化を行うための、第2触媒を含有する第2酸化手段と、

第1酸素透過性膜および該透過性膜に酸素を供給する手段とを具え、

前記第1酸素透過性膜は、前記リホーミングされた燃料ガスが前記第2酸化手段に流入する前に、その第1側面で前記リホーミングされた燃料ガスと緊密に接触し、かつその第2側面で酸素供給物質と緊密に接触するように構成されていることを特徴とする燃料ガスの処理装置。

【請求項2】 前記第1酸素透過性膜は、前記リホーミングされた燃料ガスの流れに関して、前記第1酸化手段の下流かつ前記第2酸化手段の上流に配置され、前記処理装置は、さらに、前記第1酸化手段の上流に配置された第2酸素透過性膜、および該第2酸素透過性膜に酸素を供給する手段を具え、前記第2酸素透過性膜の第1側面が前記リホーミングされた燃料ガスと緊密に接触し、前記第2酸素透過性膜の第2側面が前記酸素供給物質と緊密に接触するように構成されていることを特徴とする請求項1記載の装置。

【請求項3】 前記第1触媒は水素に関して優先的に一酸化炭素を吸着するのに適していることを特徴とする請求項1または2記載の装置。

【請求項4】 前記第2触媒は燃料電池における触媒であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つの項に記載の装置。

【請求項5】 前記酸素供給手段は、前記第1酸素透過性膜の第2側面と緊密に接触している酸素を加えた液体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つの項に記載の装置。

【請求項6】 前記酸素を加えた液体は水であることを特徴とする請求項5記載の装置。

【請求項7】 前記酸素を加えた液体は燃料電池における生成水から供給された水であることを特徴とする請求項5または6記載の装置。

【請求項8】 前記処理装置は、さらに、燃料電池に供給される酸素供給物質を加湿する手段を具え、該手段は第3酸素透過性膜を具え、該第3膜はその第1側面において前記酸素供給物質と緊密に接触しかつその第2側面において水と緊密に接触するように構成されていることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つの項に記載の装置。

【請求項9】 前記酸素供給物質は空気または純粋な酸素であることを特徴とする請求項8記載の装置。

【請求項10】 水が前記第3酸素透過性膜を横切ってその第2側面からその第1側面を通り、かつ前記酸素供給物質中に蒸発するように構成されていることを特徴とする請求項8または9記載の装置。

【請求項11】 酸素が第3酸素透過性膜を横切ってその第1側面からその第2側面を通り、これにより前記水に酸素を加えるように構成されていることを特徴とする請求項8～10のいずれか一つの項に記載の装置。

【請求項12】 前記第1膜および前記第3膜がそれぞれの第2側面において同一の水の流れと緊密に接触するように構成されていることを特徴とする請求項8～11のいずれか一つの項に記載の装置。

【請求項13】 前記処理装置は、前記第1酸素透過性膜を有する第1加湿器、および第3酸素透過性膜を有する第2加湿器を具え、前記第1加湿器は前記水の流れに関して前記第2加湿器の下流に配置されていることを特徴とする請求項12記載の装置。

【請求項14】 1個の加湿器を具え、該加湿器は前記第1酸素透過性膜および前記第3酸素透過性膜を有し、前記水が前記第1膜と前記第3膜との間に形成された間隙内を流れるように構成されていることを特徴とする請求項12記載の装置。

【請求項15】 空気または酸素を前記第1酸素透過性膜の上流で前記水のなかに吹き込むことにより、前記水のなかの酸素を補給できるように構成されていることを特徴とする請求項6～14のいずれか一つの項に記載の装置。

【請求項16】 燃料電池用燃料ガスを処理するに当り、(i) リホーミングされた燃料ガスの流れのなかに含有されている一酸化炭素の一次選択的接触酸化を行い、次いで(ii) 前記リホーミングされた燃料ガスのなかに含有されている残留一酸化炭素の二次選択的接触酸化を行い、前記二次選択的接触酸化用の所定量の少量の酸素を、第1酸素透過性膜を設け、該第1膜の第1側面の全体にわたって前記リホーミングされた燃料ガスを通し、前記第1膜の第2側面に酸素を供給し、前記第1膜を横切って前記リホーミングされた燃料ガス中に酸素を拡散させることによって供給することを特徴とする燃料ガスの処理方法。

【請求項17】 さらに、第2酸素透過性膜を設け、該第2膜の第1側面の全体にわたって前記リホーミングされた燃料ガスを通し、前記第2膜の第2側面に酸素供給物質を供給し、前記第2膜を横切って酸素を拡散させることによって、一次選択的接触酸化用の所定量の酸素を供給することを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項18】 前記一次選択的酸化における触媒は水素に関して優先的に一酸化炭素を吸着するのに適していることを特徴とする請求項16または17記載の方法。

【請求項19】 前記二次選択的酸化における触媒は前

記燃料電池における触媒であることを特徴とする請求項 16～18のいずれか一つの項に記載の方法。

【請求項20】 前記第1膜の前記第2側面および所要に応じて前記第2膜の前記第2側面に、酸素を加えた液体によって酸素を供給することを特徴とする請求項16～19のいずれか一つの項に記載の方法。

【請求項21】 前記酸素を加えた液体は水であることを特徴とする請求項20記載の方法。

【請求項22】 前記酸素を加えて液体は前記燃料電池による生成水から供給される水であることを特徴とする請求項20または21記載の方法。

【請求項23】 第3酸素透過性膜を使用し、該第3膜の第1側面を前記酸素供給物質と緊密に接触させ、前記第3膜の第2側面を水と緊密に接触させ、前記第3膜を横切って水を通すことにより、前記酸素供給物質を加湿することを特徴とする請求項16～22のいずれか一つの項に記載の方法。

【請求項24】 前記第3膜を横切って前記水とは反対方向に酸素を通して前記水に酸素を加えることを特徴とする請求項23記載の方法。

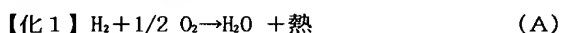
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、汚染物質であるガスの除去を含む燃料ガス、特に燃料電池用燃料ガスの処理方法、およびこれに使用する装置に関するものである。

【0002】

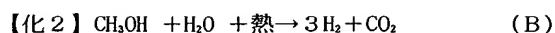
【従来の技術】燃料電池に関する基本的技術は今日においてはよく知られている。可能性のある種々の燃料電池反応および反応基板のうち、普通好ましい反応は白金ベース触媒のような触媒を使用して重合体基板上で行われる水素と酸素との反応である。この反応は次の反応式で表わすことができる：



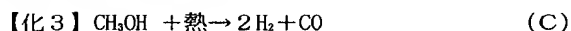
発生した熱を除去するために、燃料電池スタック(stack)は冷却されるので、生成水は大部分が液相になる。燃料電池には酸素を純酸素ガスまたは空気中の酸素として供給することができるが、いずれの場合にも加湿する必要がある。それは、反応基板が反応中湿った状態を維持していない場合にはその反応性を失うことがあるからである。

【0003】反応体である水素燃料ガスを得る好ましい方法は、炭化水素燃料またはそのアルコール同族体をリホーミングするという今日では十分に確立されている方法によってである。建築物のような固定設備に電力を供給するために燃料電池が必要である場合には、メタンのようなガス状炭化水素が適当である。あるいはまた、陸上車輛、船舶などのような可動設備に燃料電池からの電力が必要である場合には、メタノールのような液体燃料を使用することができる。メタノールをリホーミングする場合の総括反応式は下記のように表わすことができ

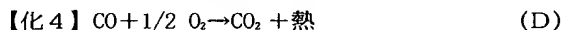
る：



【0004】しかし、式(B)は実は実際に起るいくつかの反応を理想的に合計したものである。生起する他の反応は次式で表わされる；



この反応において生成する一酸化炭素は汚染物質である副生物であって、特に白金ベース触媒を使用した場合には触媒上に吸着された状態になる。この一酸化炭素はリホーミングされた燃料ガスから次の反応式：



で表わされる酸化によって除去することができる。

【0005】反応式(D)で表わされる反応は、燃料電池のすぐ上流において燃料ガスに酸素または空気を添加することにより達成することができる。この場合には反応式(D)で表わされる反応は燃料電池自体のなかで生起するが、一酸化炭素は白金触媒上に吸着され、二酸化炭素が放出される。図1のライン1は、追加の酸素を添加しない従来方法では、吸着された一酸化炭素によって触媒が次第に一層大きな毒作用を受けた状態になるので、燃料電池によって生成する電圧が時間の経過と共に低下する状況を示す。酸素を添加すると、電圧はライン2で示すように、時間が経過しても安定しているが、長期間に及ぶと他の不純物の作用に起因する僅かな電圧低下(3)が起ることがある。この方法では、代表的な例では、約2容量%という可成り多量の酸素を添加して一酸化炭素を確実に完全に除去する必要がある。

【0006】好ましい既知の方法では、リホーミングされた燃料ガスを一酸化炭素の接触酸化およびリホーミングされてない燃料の吸着によって精製する。不幸なことには、これらの手段は完全に有効であるという訳ではなく、若干の一酸化炭素がリホーミングされた燃料ガス中に残留する。代表的な例においては、一酸化炭素量は定常状態条件下において10ppm未満であるが、この結果として図1のライン1Aによって示されているように、僅かな電圧低下が生じる。

【0007】従って、この好ましい方法においてさえ、若干の酸素を添加して一酸化炭素を完全に酸化させ、これにより電圧低下を最小にする必要があるのは明らかである。一酸化炭素が約10ppmである場合には、酸素必要量は10～30ppm程度であり、この量はすべての一酸化炭素を妥当な時間で確実に除去するのに十分な過剰量である。過剰量の酸素は水素と反応して水蒸気を生成する。

【0008】未精製の供給原料にとって必要な1～2%の割合の酸素を添加することはできるが、精製後に達成可能である一層低いレベルの残留一酸化炭素を消滅させるのに必要なレベルにおいて、定常的な酸素濃度の酸素を計量供給するのは困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述の説明から、リホーミングされた燃料ガスに極少量の空気または酸素を添加して、残留一酸化炭素を除去しかつ燃料電池からの電力の発生を最適化する方法が必要であることが分かる。添加する過剰量の酸素が多量すぎる場合には、多量すぎる酸素が水素燃料と反応して、燃料電池の総合効率を低下させる。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、その第1の点において、燃料ガス、特に燃料電池用燃料ガスの処理装置において、リホーミングされた燃料ガスの流れのなかの一酸化炭素の一次選択的接触酸化を行うための、第1触媒を含有する第1酸化手段と、前記リホーミングされた燃料ガスの流れのなかの残留一酸化炭素の二次選択的接触酸化を行うための、第2触媒を含有する第2酸化手段と、第1酸素透過性膜および該透過性膜に酸素を供給する手段とを具備し、前記第1酸素透過性膜は、前記リホーミングされた燃料ガスが前記第2酸化手段に流入する前に、その第1側面で前記リホーミングされた燃料ガスと緊密に接触し、かつその第2側面で酸素供給物質と緊密に接触するように構成されていることを特徴とする燃料ガスの処理装置を提供する。

【0011】本発明の第1の点に関する例においては、第1酸素透過性膜は第1酸化手段と第2酸化手段との間に配置されている。本発明の処理装置は、さらに、第1酸化手段の上流に配置された第2酸素透過性膜、および該第2酸素透過性膜に酸素を供給する手段を具備し、前記第2酸素透過性膜の第1側面が前記リホーミングされた燃料ガスと緊密に接触し、前記第2酸素透過性膜の第2側面が前記酸素供給物質と緊密に接触するように構成されている。

【0012】本発明の第1の点に関するさらに他の例においては、第1触媒は水素より優先的に一酸化炭素を吸収するのに適している。従って、一酸化炭素はこの触媒上で水素の酸化より優先的に酸化される。貴金属と適当な金属化合物との混合物を含有する触媒が特に適当である。本発明の第1の点に関する他の例においては、第2触媒は燃料電池における触媒である。この触媒は白金ベース触媒であるのが望ましい。

【0013】本発明の第1の点に関するさらに他の例においては、酸素供給物質は酸素が適当な液体のなかに溶解している溶液の形態をしており、この酸素を加えた液体は第1酸素透過性膜の第2側面と緊密に接触する。この例では、酸素を加えた液体はこの第1膜を通過する。この液体は水であるのが好ましく、水は第1膜を通過する際に蒸発して、リホーミングされた燃料ガスを加湿する作用をするほか、二次選択的酸化用の酸素供給物質を提供する。第1膜の表面のイオンによる汚染を防止するには、純水が好ましい。純水を燃料電池における生成水から供給するのが最も好ましい。

【0014】本発明の第1の点に関するさらに他の例においては、本発明の装置は、さらに、燃料電池に供給される酸素供給物質を加湿する手段を具備し、該手段は第3酸素透過性膜を具備し、該第3膜はその第1側面において燃料電池に供給される酸素供給物質と緊密に接触しかつその第2側面において水と緊密に接触するように構成されている。燃料電池に供給される酸素供給物質は空気またはほぼ純粋な酸素の形態とすることができる。従って、この例では、水が第3酸素透過性膜を横切ってその第2側面からその第1側面を通り、かつ燃料電池に供給される酸素供給物質中に蒸発するように構成されている。

【0015】この例の変形例においては、本発明の装置は、リホーミングされた燃料のなかの一酸化炭素の二次酸化用および所要に応じて一次酸化用のリホーミングされた燃料に酸素供給物質を供給するために、水の流れに酸素を加えるのに適するように構成することができる。従って、この変形例においては、第3酸素透過性膜がその第1側面で燃料電池に供給される酸素供給物質と緊密に接触し、その第2側面で第1透過性膜および所要に応じて第2透過性膜に供給される酸素供給物質と緊密に接触するように構成されている。

【0016】従って、この変形例においては、水が第3透過性膜を横切ってその第2側面からその第1側面を通り、かつ酸素が前記第3膜を横切ってその第1側面からその第2側面を通り、これにより水に酸素を加えるように構成されている。換言すれば、燃料電池に供給される酸素供給物質からの酸素は、第3透過性膜を横切って流れる水のなかに溶解し、かつ前記第3膜を横切って前記水の方向とは反対方向に拡散し、その第2側面において多量の水のなかに溶解するように構成されている。

【0017】この例の好ましい変形例においては、燃料電池に供給される酸素供給物質の加湿、リホーミングされた燃料ガスの加湿、水への酸素添加、および二次接触酸化に対する酸素の供給を一段階で行うことができる。この好適例においては、前記第1膜および前記第3膜がそれぞれの第2側面において同じ水の流れと緊密に接触するように構成されている。このようにして、1個の水の流れによって、前記第1膜および前記第3膜を横切って水を通して、リホーミングされた燃料ガスの流れおよび燃料電池に供給される酸素供給物質を加湿することができ、かつ燃料電池に供給される酸素供給物質からの酸素は第3透過性膜を横切ってその第1側面からその第2側面を通り、水のなかに溶解する。次いで、溶解した酸素は水の流れから第1透過性膜を横切ってその第2側面から第1側面に通って、一酸化炭素の二次接触酸化および所要に応じて一次接触酸化に必要な酸素を提供する。

【0018】この変形例の装置における一つの好ましい配置においては、燃料電池に供給される酸素供給物質用の加湿器（第3膜を具備する）が、リホーミング燃料ガス

用加湿器の上流に配置されている。同じ水の流れが各加湿器を通して流れる。従って、水が燃料電池に供給される酸素供給物質用の加湿器を通過する際に、この水の酸素が加えられ、酸素および水は両者ともに第1透過性膜を横切って通ることにより下流の加湿器内のリホーミングされた燃料ガスの流れのなかに排出される。

【0019】この変形例の装置に関する第2の好ましい配置においては、加湿器を1個のみ設けて燃料電池に供給される酸素供給物質とリホーミングされた燃料ガスの流れとの両者を加湿する。この場合には、水は第1膜と第3膜との間に形成された空隙内を流れる。この配置においては、第3膜は燃料電池に供給される酸素供給物質から水の流れを分離し、第1膜はリホーミングされた燃料ガスから上述と同じ水の流れを分離する。これにより、酸素は第3膜を通して水中に拡散し、1個の水の流れのなかに溶解し、第1膜を通して燃料ガス中にさらに拡散する。

【0020】このような配置の一例は、ほぼ同心に円筒形の環状に配置された膜を具え、中心コア内のリホーミングされた燃料ガスは第1膜によって環状の水の流れから分離され、次いでこの水の流れは燃料電池に供給される酸素供給物質から他の環内で第3膜によって分離されている。このように、環状の第1膜および第3膜は水の流れをそれぞれのガスの流れから分離する。燃料電池に供給される酸素供給物質は外側の環のなかを流れるのが好ましく、それはこの結果として酸素が水のなかに拡散するための膜面積がより広がるからである。

【0021】第1および第3の透過性膜を横切って水および酸素が移動する速度は、膜のタイプおよび/または各膜による圧力差を適当に選択することにより、互に対して変動させることができる。所要に応じて、水の流れのなかへの酸素の供給を、リホーミングされた燃料ガス用加湿器または単一加湿器の上流で、空気または酸素を前記水の中に吹き込むことにより、補うことができる。

【0022】本発明は、第2の点において、燃料電池用燃料ガスを処理するに当り、(i) リホーミングされた燃料ガスの流れのなかに含有されている一酸化炭素の一次選択的接触酸化を行い、次いで(ii) 前記リホーミングされた燃料ガスのなかに含有されている残留一酸化炭素の二次選択的接触酸化を行い、前記二次選択的接触酸化用の所定量の少量の酸素を、第1酸素透過性膜の第1側面の全体にわたって前記リホーミングされた燃料ガスを通し、前記第1膜の第2側面に酸素を供給し、前記第1膜を横切って前記リホーミングされた燃料ガス中に酸素を拡散させることによって供給することを特徴とする燃料ガスの処理方法を提供する。

【0023】本発明の第2の点に関する例においては、本発明の方法において、さらに、第2酸素透過性膜の第1側面の全体にわたって前記リホーミングされた燃料ガスを通し、前記第2膜の第2側面に酸素を供給し、前記

第2膜を横切って酸素を拡散させることによって、一次選択的接触酸化用の所定量の酸素を供給する。

【0024】本発明方法の第2の点に関する他の例においては、一次選択的酸化における触媒は水素に関して優先的に一酸化炭素を吸着するのに適しており、二次選択的酸化における触媒は燃料電池における触媒である。第1膜の第2側面（および所要に応じて第2膜の第2側面）に、酸素を加えた液体、好ましくは水、最も好ましくは燃料電池による生成水から供給される純水によって酸素を供給することができる。このようにして、酸素は酸素を加えた水から第1膜を横切ってリホーミングされた燃料ガス中に拡散することができ、また水は第1膜を横切って拡散してリホーミングされた燃料ガスを加湿する。

【0025】本発明の第2の点に関する他の例は、さらに、燃料電池に供給される酸素供給物質（これは空気またはほぼ純粋な水の形態であってもよい）を第3酸素透過性膜の第1側面と緊密に接触させ、その第2側面を水と緊密に接触させて、この膜を横切って水を通すことにより、燃料電池に供給される酸素供給物質を加湿する方法を提供する。この方法の変形例においては、同時に第3膜を横切って酸素を通して水に酸素を加えることができる。

【0026】

【実施例】次に、本発明を図面を参照して実施例について説明する。図4は燃料電池および処理サイクルのブロック図である。炭化水素燃料、例えばメタノールはリホーミング装置4において水5の存在下に触媒を使用して熱6を加えることによりリホーミングされる。

【0027】生成物をリホーミング装置4から流出した後に精製装置に通して望ましくない炭化水素を除去する。前記精製装置は一酸化炭素の選択的接触酸化装置8およびその次に設けられた活性炭床7から構成する。ライン9を経て制御弁9Aによって空気または酸素を接触酸化装置8に加えて反応式Dに従って一酸化炭素を除去する。他の精製段階として、追加の活性炭床またはイオン交換カラムも使用できるが、図示しなかった。残留する水蒸気5を冷却器10で冷却した後に、加湿器11でガスを加湿し、このガスを燃料電池12に送る。

【0028】リホーミング装置4および活性炭床7から流出する生成ガスの量（または分圧）をそれぞれボックス4Aおよび7Aのなかに示す。ボックス4Aには少量の炭化水素の存在を示さなかった。少量の炭化水素は、炭化水素燃料から反応しなかったため、あるいは望ましくない副生物に転化したために、存在していることがある。これらの炭化水素は精製装置8、7で除去される。実用設備において現在実際に達成できる最良の精製レベルは、定常状態条件下では10ppm またはこれ未満の一酸化炭素であり、燃料電池のある出力レベルから他の出力レベルへの過渡期間では30ppm である。

【0029】しかし、このような低い不純物レベルであっても、一酸化炭素分子が活性な触媒部位に吸着されるにつれて、燃料電池の電圧（または電力）出力に対して累積作用を及ぼし、このようにして水素原子に対して活性な触媒部位を閉塞する。このような触媒が次第に被毒して行く状況を図1においてライン1Aで示す。

【0030】空気または酸素を濾過器13で濾過し、加湿器14で加湿し、燃料電池12に送る。燃料電池における反応式Aで表わされる反応は熱および純粋な水蒸気／水を生成する。この純粋な水蒸気／水を冷却器15で凝縮し、冷却する。燃料電池における生成水の一部を冷却器15を経て燃料電池12を冷却するのに使用し、前記生成水の一部を加湿器11、14で反応体を加湿するのに使用し、また前記生成水の一部5をリホーミング装置4におけるリホーミング反応に使用する（図8参照）。このプロセスにおいて水の正味の生成が生じ、この過剰の水の大部分は空気排出手段16または燃料のバージ手段あるいは燃焼手段17で蒸気となって失われる。

【0031】上述のように、精製装置8および7によって一酸化炭素の残留量は極少量になる。この量は代表的な例では定常状態条件下において約3ppmであるが、過渡期間では約30ppmまで上昇することがある。このような精製装置が設けられていない場合には、一酸化炭素濃度は代表的な例において、1,000～5,000ppmになる。このような一酸化炭素を除去する従来方法では、例えば破線18で示すように制御弁18によって空気または酸素を加えて、第2酸化装置として作用する燃料電池12内で一酸化炭素を選択的に酸化する。酸素を未精製の供給原料に必要な1～2%の割合で加えることができるが、精製後に達成できる一層低いレベルの残留一酸化炭素を消滅させるのに必要なレベルの定常的な酸素濃度の酸素を計量して供給するのは困難である。

【0032】図示する例においては、必要である5～10ppmの酸素を燃料電池12の上流において、加湿に使用する水を介して加える。これは、空気・燃料両用加湿器19（図5）または逐次の加湿器14Aおよび11A（図6）によって行うことができる。空気加湿器14Aは空気加湿器11Aより上流に設ける。以下、本発明の原理を図示する特定の例について説明する。

【0033】図7において、中央の水の通路20は少なくとも部分的に第1および第3の親水性膜22、21によって形成されている。イオン重合体膜は水および酸素の両者に対して透過性であるので、上述の用途に理想的である。空気または酸素は通路23内を流れ、リホーミングされた燃料ガスは通路24内を流れる。空気、リホーミングされた燃料ガス、および／または水の流れは、所要に応じて、並流または向流させることができる。図5および図6ではすべての流れを並流として示す。それは、ここに説明する配置では並流が最も好都合であるか

らである。しかし、並流は必須要件ではない。空気が通路23内を流れていると仮定して、酸素濃度勾配25を図7に付け加えた。純酸素を使用しようとする場合には、酸素分圧を1,000,000ppm（ 1×10^6 ）にする。

【0034】空気中の酸素濃度は約20%、すなわち200,000ppm（ 2×10^5 ）(25)である。第3膜21の表面上の水26中にガスが溶解するにつれて、境界層作用25Aが生じる。この溶解したガスは D'_{O_2} の速度で第3膜21を通して拡散する。当初、水中に酸素が存在していない場合には、拡散速度は次式：

【数1】

$$D'_{O_2} \propto \frac{(200,000 - 0)}{\text{第3膜21の厚さ}}$$

で表わされる（境界層作用25Aは無視する）。

【0035】定常状態において、水中の酸素濃度が例えば100ppm（ 10^2 ）である場合には、この拡散速度はぎりぎり次式：

【数2】

$$D'_{O_2} \propto \frac{(200,000 - 100)}{\text{第3膜21の厚さ}}$$

で表わされる値まで低下する。第1膜21を通る酸素の拡散は V_{H_2O} で示す水の流れとは反対の方向である。従って、第3膜21を通る酸素の正味の移動速度は次式：

【数3】 $D'_{O_2} - V_{H_2O}$

で示される（上述の式の単位は一致していないが、上述の式は相反する因子を示すものである）。

【0036】第3膜21における高い濃度勾配および水の低い速度のために、上式は負の値になる。本発明の効果は、水中の酸素濃度を高くする必要がある場合には、小さくなる可能性がある。水の流れ V_{H_2O} は、水の通路20と空気の通路23との間の差圧および／または第3膜21の性質を変えることによって、制御することができる。しかし、第3膜21の表面積をを大きくすることにより、必要量の水26を通路23内の空気の流れのなかに、第3膜21を経てより遅い速度で移動させることができる。上式における2つの因子の相反する作用は、図7におけるゆるやかな酸素濃度勾配25Bによって示される。

【0037】境界層作用を無視すると、通路20内の水の流れおよびその固有の乱流のために、酸素濃度勾配25Cは急になる。第1膜22を通る酸素の拡散速度（ D''_{O_2} ）は次式：

【数4】 $D''_{O_2} + V_{H_2O}$

で表わされるように、水の流速によって助けられる。第1膜22における D''_{O_2} の絶対値は第3膜21における D'_{O_2} の絶対値より小さく、これは酸素濃度勾配がゆるやかであるためであるが、第1膜22を通る酸素の正味の流れは水の速度の付加作用のために速度が速く、これ

は勾配 2 5 B より急な勾配 2 5 D によって示されている。

【0038】境界層作用 2 5 E を考慮に入れると、リホーミングされた燃料ガスの通路 2 4 における酸素濃度は約 5 ~ 1 0 ppm になる。このレベルは過渡期間中ほぼ一定である。それは、燃料電池出力を変更する正味の作用が、燃料電池における反応体ガスの圧力変化によって起るからである。通路 2 3 - 2 0 間および通路 2 4 - 2 0 間の圧力差は過渡期間中互に対する比が同じ値に保たれるので、酸素拡散速度は有意な変化を示さない。

【0039】このプロセスでは不活性気体である窒素の拡散を考慮に入れなかった。しかし、リホーミングされた燃料ガスおよび不純物の拡散を考慮する必要がある。水素および一酸化炭素は水に対する溶解性が酸素より小さい。従って、濃度勾配が大きいにもかかわらず、これらの拡散速度は水の速度 V_{ms} より小さいで、いずれのガスも有意な量で水の通路 2 0 に到達することはない。

【0040】これに対し、二酸化炭素は溶解性が大きくて炭酸を生成し、炭酸はイオン化して H^+ 陽イオンおよび CO_3^{2-} 陰イオンを生成する。第 1 膜 2 2 としては、重合体マトリックス中にイオンが固定されているイオン重合体膜が好ましい。炭酸イオンは物理的に大きいので、特に炭酸イオンの前進がマトリックス中の負に帯電しているイオンおよび反対方向に移動する水分子の存在によって妨害されるので、マトリックスの細隙を通るのが困難である。従って、水の通路 2 0 ののなかに炭酸が効果的に移動することはない。

【0041】通路 2 4 のなかのリホーミングされた燃料ガス中への酸素の移動量が不充分である場合には、空気または酸素は吹込手段 2 8 によって通路 2 0 中の水中に直接吹き込むか、あるいは吹込手段 2 8 A によって通路 2 0 の上流で吹き込むことができる (図 5)。これは始動時あるいは特に長い過渡期間の場合に有用であることがある。吹込みは酸素濃度勾配 2 5 B に極めて小さな影響を及ぼすにすぎないが、酸素濃度勾配 2 5 D を容易に 2 倍にすることができる。

【0042】吹込みの結果、酸素濃度勾配 2 5 C, D, E および F は左に、例えば破線 2 5 G で示すように、効果的に移動する。操作手段 2 8 B を作動させる必要がある場合に自動制御装置によって送信手段 2 8 C によって信号を送ることができる場合には、空気または酸素の吹込手段 2 8 または 2 8 A を、所要に応じて、燃料電池の全動作期間中に使用することができ、あるいは過渡期間中に断続的に使用することができる。

【0043】図 5 には、燃料電池 1 2 への冷却水再循環ラインにおける両用加湿器 1 9 を示す。燃料電池 1 2 からの冷却水 2 9 は冷却器 1 5 によって冷却され、再循環手段 3 0 によって再循環され、吹込手段 2 8 A および両用加湿器 1 9 を経由して燃料電池 1 2 に戻る。図 6 では、2 個の個別の加湿器 1 4 A および 1 1 A が使用さ

れ、燃料ガス用加湿器 1 1 A より上流に空気または酸素用の加湿器 1 4 A が設けられているので、酸素は水の通路 2 0 内の水中に溶解し、次いでリホーミングされた燃料ガスの通路 2 4 のなかに拡散する。

【0044】図 8 は図 5 のフローシートの変形例を示す。図 8 では個別の加湿器 1 4 A および 1 1 A は同一ハウジング 1 9 内に収容され、再循環水 3 1 は空気加湿器 (および酸素吸着器) 1 4 A を通って燃料加湿器 (および酸素脱着器) 1 1 A に、次いでパイプ 3 2 を通って燃料電池 1 2 に送られる。実際には、パイプ 3 2 は内部連結管であるが、図 8 では、パイプの存在が逐次の加湿器 1 4 A および 1 1 A を通る水の流れ (破線で示す) と共に強調して示されている。

【0045】冷却水は燃料電池 1 2 からパイプ 2 9 を通って流出し、冷却器 1 5 で凝縮および冷却され、貯槽 3 3 内に捕集され、ここから再循環手段 3 0 によってパイプ 3 1 を通って再循環される。この変形例では、吹込手段 2 8 A によって貯槽 3 3 のなかに気泡が送られる。未吸収ガスは圧力逃がし弁 3 4 を経て空気排出手段 1 6 A から流出する。燃料電池 1 2 からの廃空気は圧力逃がし弁 3 4 A を経て空気排出手段 1 6 から排出される。

【0046】燃料電池 1 2 によって生成する実際の生成水は冷却器 3 6 で冷却され、貯槽 3 7 内に捕集される。大部分の水 5 はリホーミング装置に送られるが、パイプ 3 9 における制御弁 3 8 を経て貯槽 3 3 に達する補給部分がある。この補給部分は、加湿器 1 1 A、1 4 A または 1 9 においてガスに移行することにより失われる水および圧力逃がし弁を経由して失われる水を補充する。自動制御手段 3 8 A によって制御弁 3 8 を作動させる。吹込手段 2 8、2 8 A による空気または酸素の吹込みは、再循環冷却水 2 9 を冷却器 1 5 において冷却した後に行う。これは水温が低い程多量の酸素が溶解するからである。

【0047】上述の方法では、低濃度の酸素を連続的に加えると共に、化学的および物理的精製プロセスを使用して一酸化炭素の存在を極めて低いレベルまで低下させる結果として、燃料供給条件と空気供給条件との所定の組合せに関して、燃料電池 1 2 からの出力 4 0 が最適になる。実験の結果 (図 2)、過渡的条件下では、一酸化炭素生成量が増加し、この結果条件が新しい流量で安定になった場合に、出力電圧 4 0 の僅かな低下 4 1 が生じることが分かった。特別に酸素を添加した場合には、一酸化炭素が酸化され、当初の出力電圧 4 0 が回復される。

【0048】しかし、本発明の装置と類似した装置を使用して行った特定の試験では、ガス状酸素を特別にさらに添加しなくても、出力電圧の低下 4 1 が次第に回復されることが分かった (図 3)。このプロセスを詳細に検討した結果、溶解酸素の役割が確認され、本発明の装置が開発されて、溶解酸素の作用が最適に利用されるよ

うになった、すなわち出力電圧の低下41のレベルおよび全出力電圧40を回復するまでの時間42が最小になった。本発明の装置および方法は低いppmレベルの酸素濃度を生成するのに最適である。

【0049】過渡状態が生じた場合には、精製装置8、7の後において一酸化炭素濃度は30ppm以下になることがあるが、このような条件は定常状態が再び確立されるまでの数秒のみの間続く筈であり、酸素レベルは低下して約3ppmに戻る。5ppmの酸素レベルの場合には、出力電圧の低下41を例えば1～2分間にわたって消滅させることができるが、酸素濃度を例えば吹込手段28、28Aによって空気または酸素の吹込みを行うことによって10ppmまで増加させた場合には、出力電圧40をおそらく30秒で回復させることができる。

【0050】出力電圧の低下41を使用して吹込手段28、28Aをトリガーすることができ、また電力をバックアップ電池から取り出して一時的な短い低下を補うことができる。このようにして、テレビジョンのような電力消費装置は過渡期間中正常に動作を続けることができ、制御装置（図示していないが、符号28Cによって示す）を完全自動化することができる。

【0051】本発明の重要な特徴は、リホーミングされた燃料ガス中の一酸化炭素レベルが、良好に制御されたプロセスにおいてさえ生成する0.1～0.5%（1,000～5,000ppm）という従来の生成レベルから極めて低レベル、例えば30ppm未満のレベルまで低下することである。これは、選択的接触酸化装置8をライン9からの追加の酸素の存在下に使用する場合にのみ、可能である。好ましい触媒は貴金属と適当な金属化合物との混合物を適当な担体に担持させたものである。反応は一酸化炭素が触媒に吸着された際に生起するのであるから、大きい触媒表面積が必要である。従って、触媒は例えばペレットの形にすることができる。この種の触媒はアンモニアの製造においてリホーミングされた炭化水素から一酸化炭素を選択的に除去する際に使用されるが、燃料電池への適用は従来全く知られていない。

【0052】本発明の装置および方法は、燃料電池による発電装置に適用した場合に、つぎの利点を有する：

- i) 燃料に添加する追加の酸素量は、極めて少量、すなわち化学量論的必要量の1.7倍程度であるにすぎない。
- ii) 定常的な低いレベルの酸素添加を有意な変動の危険なしに容易に制御できる。
- iii) 過剰酸素レベルに起因する爆発の危険を無視できる（燃料電池における爆発は膜を破裂させて、燃料電池を不安定にする）。
- iv) 高濃度の一酸化炭素が蓄積する可能性が全くない。

【0053】v) 一酸化炭素の過剰酸化に起因する熱の発生が極めて少なくなる（一酸化炭素の過剰酸化は燃料電池の膜を局部的に乾燥させ、これに損傷を与える）。

vi) 過剰量の酸素は750,000ppmの酸素と比較すると無視できる量である。（精製を行わない場合には、一酸化炭素生成レベルは0.1～0.5%であり、これは1～2%の量の酸素の添加を必要とし、従って生成した水素燃料の2～4%が実際に失われる）。

【0054】vii) 燃料電池における触媒効率が最大になる。（一酸化炭素の酸化は触媒表面で起るにちがいないので、若干の活性部位は必然的に一酸化炭素によって「閉塞」され、水素吸着および電力発生反応に使用されない。本発明においては、閉塞部位の数を300～1700分の1に減少することができる）。

【0055】本発明の原理の変形例においては、リホーミングされた燃料ガスおよび空気（または酸素）は1個の室43を通ることができ、かつこの室43内で1個の透過性膜44によって分離されている。水素は酸素より小さい原子容を有しているので、空気流中への水素の拡散速度は水素中への酸素の拡散速度より大きいのが普通である。しかし、このことは、両者の拡散速度が大きく相違していない場合には重要性が比較的小さいことがある。

【0056】例えば、水素の拡散速度が酸素の拡散速度の例えば5倍である場合には、5ppmの酸素が水素中に拡散する毎に、25ppmの水素が酸素中に拡散する。これは実際の燃料電池の設計において受け入れられることである。相対的拡散速度は、例えば透過性膜44による差圧を維持することにより調整することができる、すなわち空気/酸素の圧力はリホーミングされた燃料ガスの圧力より僅かに高くすることができる。あるいはまた、酸素の拡散を水素の拡散より優先させる膜または表面処理を用いることができる。

【0057】室43を、接触酸化装置8の上流で使用してライン9からの酸素を添加することができ、また接触酸化装置8の下流で使用してppm量の残留一酸化炭素の除去を容易にすることができる。図9では、残留一酸化炭素の除去を行わせる場合に、室43に流入するガス混合物および室43から流出するガス混合物の両者の大約のパーセント（または分圧）を、水素の有効拡散速度が酸素の有効拡散速度の5倍であると仮定して、フローボックス内に示した。この5倍という比はリホーミング装置4の直後の酸素添加、すなわち精製装置8、7を設けない場合の酸素添加を効果のないものにする。その理由は、0.1～0.5%の一酸化炭素不純物レベルがこれを除去するために0.4～2.0%の酸素を必要とし、このレベルの酸素を供給することは2～10%の水素が逆拡散することを意味するからである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の一例における燃料電池の出力電圧と時間との関係を従来方法を使用した場合と比較して示すグラフである。

【図2】本発明方法の一例における燃料電池の出力電圧

と時間との関係を、ある出力レベルから他の出力レベルへの過渡期間について示すグラフである。

【図3】本発明方法の一例における燃料電池の出力電圧と時間との関係を、ある出力レベルから他の出力レベルへの過渡期間について示し、短時間の後に出力電圧が回復することを示すグラフである。

【図4】本発明装置の一例である燃料電池発電装置のフローシートである。

【図5】図4のフローシートの変形例であって、空気・燃料両用加湿器を設けた場合を示すフローシートである。

【図6】図4のフローシートの他の変形例であって、空気加湿器および燃料加湿器を順次に設けた場合を示すフローシートである。

【図7】図5に示す両用加湿器19の全域における酸素濃度分布を示す両用加湿器19の断面図である。

【図8】本発明装置の他の例における燃料電池12用の燃料ガスの加湿および関連する再循環水の系統を示すフローシートである。

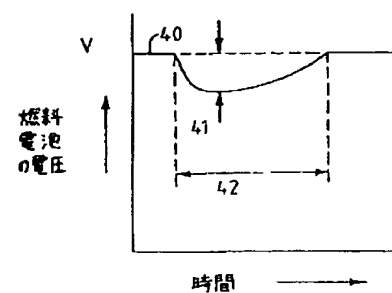
【図9】本発明装置のさらに他の例における透過性膜44を横切る水素および酸素の拡散を示すフローシートである。

【符号の説明】

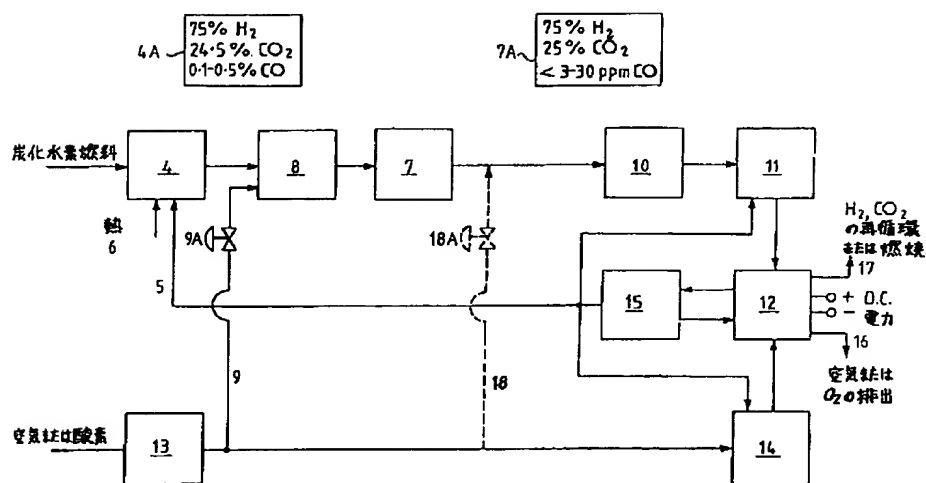
- 1 従来方法の場合のライン
- 1A 従来方法において燃料ガスを精製した場合のライン（触媒の被毒を示すライン）
- 2 酸素を添加した場合のライン
- 3 電圧低下
- 4 リホーミング装置
- 4A リホーミング装置から流出する生成ガスの組成を示すボックス
- 5 水（燃料電池12における生成水の一部、水蒸気）
- 6 熱
- 7 活性炭床（精製装置）
- 7A 活性炭床から流出する生成ガスの組成を示すボックス
- 8 選択的接触酸化装置（精製装置）
- 9 ライン（空気または酸素のライン）
- 9A 制御弁
- 10 冷却器

- * 11, 11A 加湿器
- 12 燃料電池
- 13 濾過器
- 14, 14A 加湿器
- 15 冷却器
- 16, 16A 空気排出手段
- 17 燃料バージ手段（燃料燃焼手段）
- 18 破線（空気または酸素のライン）
- 18A 制御弁
- 19 空気・燃料両用加湿器（ハウジング）
- 20 水の通路
- 21 第3親水性膜（第3酸素透過性膜）
- 22 第1親水性膜（第1酸素透過性膜）
- 23 空気または酸素の通路
- 24 リホーミングされた燃料ガスの通路
- 25 酸素濃度勾配（空気中の酸素濃度）
- 25A, 25B, 25C, 25D, 25E, 25F, 25G 酸素濃度勾配
- 25A, 25E 境界層作用
- 26, 27 水滴（必要量の水）
- 28, 28A 空気または酸素の吹込手段
- 28b 操作手段
- 28c 送信手段
- 29 冷却水（パイプ）
- 30 再循環手段
- 31 再循環水
- 32 パイプ
- 33 貯槽
- 34, 34A 圧力逃がし弁
- 35 生成水
- 36 冷却器
- 37 貯槽
- 38 制御弁
- 38A 自動制御手段
- 39 パイプ
- 40 出力（出力電圧）
- 41 出力電圧の低下
- 42 全出力電圧を回復するまでの時間
- 43 室
- 44 透過性膜

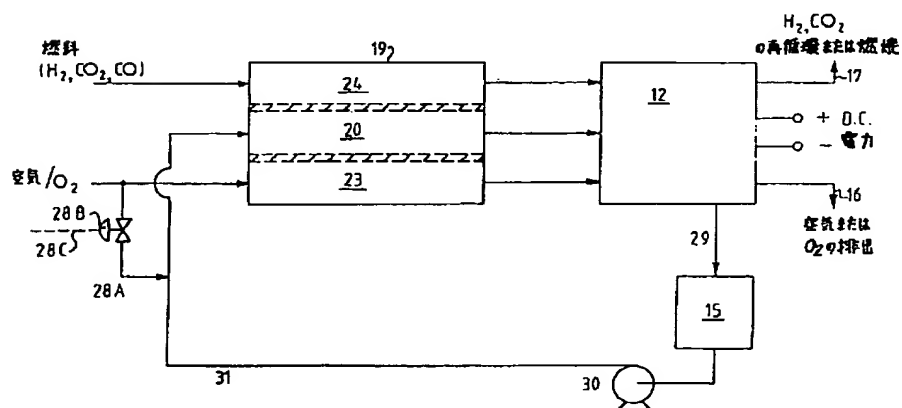
【図 3】



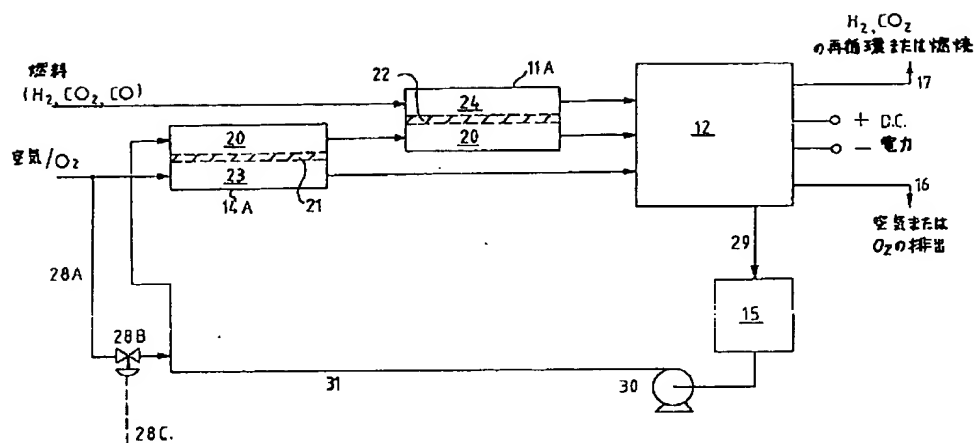
【図 4】



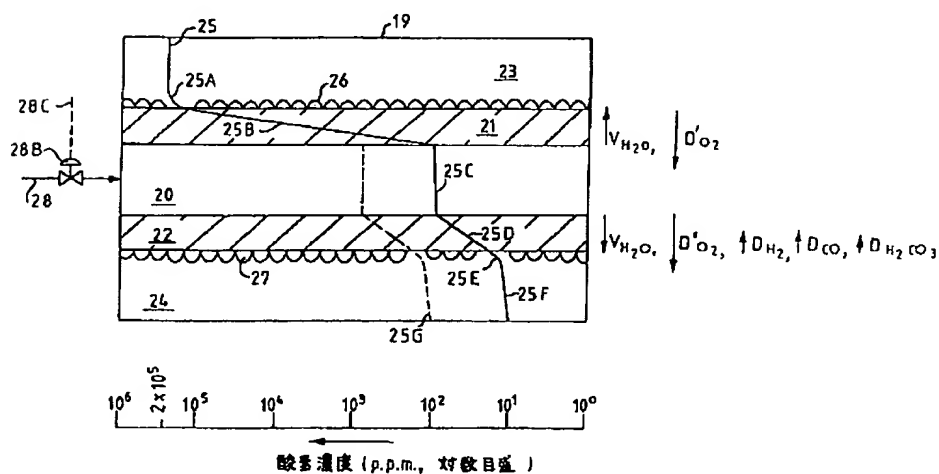
【図5】



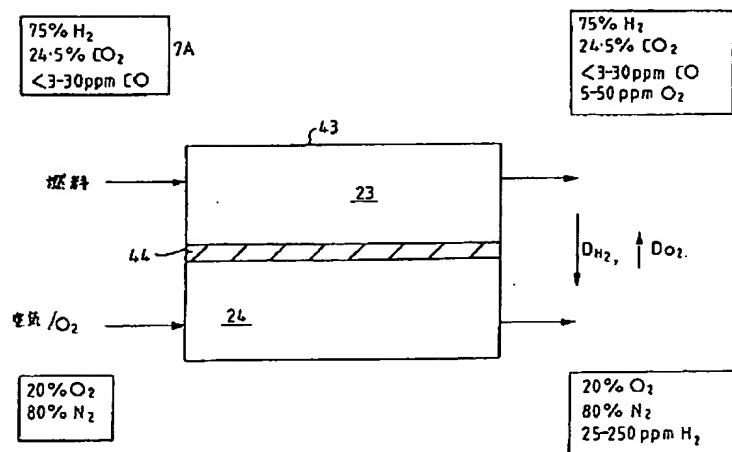
【図6】



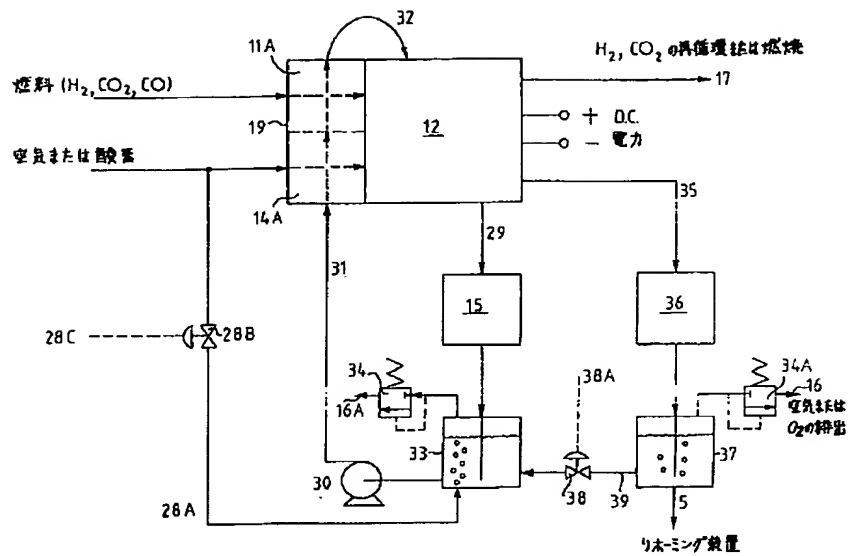
【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(71)出願人 593206562
 シージェイビーディー リミテッド
 C J B D LIMITED
 イギリス国 ハンプシャー ピーオー3
 5 ピージー ポーツマス エアポート サ
 ービス ロード (番地なし)
 (72)発明者 クリーヴ メルヴィン シーモア
 イギリス国 カンプリア エルエイ12 0
 アールワイ スウォースムーア ニア ア
 ルヴァーストン メイン ロード トリン
 ケルド (番地なし) スウォースデイル
 ハウス

(72)発明者 ロバート アンソニー ジョン ダムス
 イギリス国 ウェスト サセックス ピー
 エヌ18 0 ピーキュー アランデル ワル
 パートン ザ ストリート (番地なし) ザ
 レッド コテージ
 (72)発明者 イアン パルマー
 イギリス国 カンプリア エルエイ13 9
 ジェイエックス パローインファーマ
 ス アボッツフィールド ガーデンス3
 (72)発明者 スティーブン コリン ムーア
 イギリス国 ハンプシャー ピーオー7
 6 キュービー デンミード ミード エン
 ド ロード2 カスケーダ